SYNTHESE AROMATISCHER ALKOHOLE MIT FORMALDEHYD AUS SUBSTITUIRTEN PHENOLEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

KONRAD BEHN

AUS ALTONA.

ROSTOCK.

CARL BOLDT'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI.

1902.

Referent: Herr Professor Dr. **R. Stoermer.**

MEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0147

Einleitung.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole ist schon vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Bereits im Jahre 1872 hat A. Bayer[1] zwar nicht den reinen Aldehyd, sondern dessen essigsaure Verbindung und Salzsäure auf Phenole wirken lassen. Es entstanden jedoch meistens harzartige Produkte, und nur die Pyrogallussäure und die Gallussäure lieferten gut krystallisirende Körper, die nach der Ansicht Bayers Anhydride der betreffenden Alkohole darstellten, z. B.

$$C_6H_2(COOH)(OH)_3 + CH_2(OH)_2 = C_6H(COOH)(OH)_3(CH_2OH) + H_2O.$$

Durch Wasserabgabe würde dann aus dem die Alkoholgruppe enthaltenden Körper die krystallisirte Verbindung entstehen.

Sehr viel später, 1891, nachdem der Formaldehyd ein käufliches Präparat geworden, hat Kleeberg[2] die Versuche Bayers wiederholt. Er gelangte jedoch bei der Einwirkung von Formaldehyd und conc. Salzsäure auf Phenol, Resorcin und Pyrogallussäure ebenfalls zu hochmolekularen, amorphen Produkten nicht phenolartigen Charakters, die so schwer zu reinigen waren, dass ihre Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte. Bessere Resultate ergab wieder die Gallussäure. Als Hauptprodukt

[1] Ber. 5, 1094. [1872.]
[2] A. 263, 283. [1891.]

entstand hier aus zwei Molekülen Gallussäure und zwei Molekülen Formaldehyd unter Wasseraustritt eine Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_{10}$

$$2C_7H_6O_5 + 2CH_2O = C_{16}H_{12}O_{10} + 2H_2O.$$

Über die Constitution dieser Säure kam Kleeberg jedoch zu keinem sicheren Schluss.

Im Gegensatz zu A. Bayer und Kleeberg war man bei Anwendung verschiedener Phenolderivate unter etwas abgeänderten Bedingungen auch zu wesentlich anderen Resultaten gekommen. Statt der unerfreulichen Harze bildeten sich Methanderivate, indem zwei Phenolreste durch eine CH_2 Gruppe zusammen gehalten wurden. So condensirte Edm. ter Mer [1] Methylal mit Anisol durch Schwefelsäure bei Verdünnung mit Eisessig zu Dimethoxydiphenylmethan.

$$CH_2 \begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OCH_3 \end{matrix}$$

Später sind eine ganze Reihe solcher Methanderivate dargestellt worden. So gewann Caro [2] und Kahl [3] Methylendiresorcin und Methylendipyrogallol aus Resorcin und Pyrogallol, Formaldehydlösung und verdünnter Salzsäure. Kahl weist besonders darauf hin, dass das Gelingen der Reaktion von der Concentration der Salzsäure unabhängig, jedoch jeder Überschuss von Formaldehyd zu vermeiden sei. Auf zwei Moleküle des Phenols darf nur ein Molekül Formaldehyd zur Verwendung kommen, da sonst die rötlich gefärbten, zähen Massen entstehen.

Endlich liessen sich die Firmen vorm. Meister, Lucius & Brüning [4] und Geigy & Co. [5] Verfahren patentiren, nach welchen sie aus o-Nitrophenol, Formaldehyd und conc. Schwefelsäure Dinitrodioxydiphenylmethan, und aus Salicyl-

[1] B. 7, 1200. [1874.]
[2] B. 25, 947. [1892.]
[3] B. 31, 144. [1898.]
[4] Ptbl. 15. 41. D.R.P. 72490 v. 16. 2. 93.
[5] D.R.P. 49970.

säure, Formaldehyd und conc. Salzsäure eine Methylendisalicylsäure darstellten.

Auf den richtenden Einfluss, welchen die Hydroxylgruppe bei den letzterwähnten Reaktionen ausübt, macht M. Schöpff[1] aufmerksam.

In einer anderen Richtung verläuft die Reaktion, wenn man statt der sauren alkalische Kondensationsmittel anwendet. Man erhält alsdann nicht Methanderivate, sondern aromatische Oxyalkohole. So hat Manasse[2] und Lederer[3] eine ganze Reihe solcher Alkohole dargestellt, z. B. o- und p-Oxybenzylalkohol, Oxymethylbenzylalkohol (1, 2) und (1, 3) Oxymethylpropylbenzylalkohol (1, 5, 2), Oxymethoxyallylbenzylalkohol (1, 2, 4), ferner Vanillinalkohol, p-Thymotinalkohol, aus m-Kresol zwei, und aus o-Oxychinolin einen Alkohol. Das Verfahren wurde der Firma Friedr. Bayer[4] patentirt. Bis zur Entdeckung Manasses, dass sich Oxyalkohole durch Condensation von Phenolen und substituirten Phenolen mit Formaldehyd bei Gegenwart alkalischer Condensationsmittel, wie Kalium- und Natriumhydroxyd, Kalium- und Natriumkarbonat, Kalk, Zink- und Bleioxyd, Zinkstaub, Natriumacetat und Cyankalium, war man zur Gewinnung aromatischer Oxyalkohole auf die Reduktion der entsprechenden Oxyaldehyde angewiesen, ein Verfahren, das weder hinsichtlich des Ausgangmaterials noch der Ausbeute ein brauchbares zu nennen war. So wurden z. B. die drei isomeren Oxybenzylalkohole[5] durch Reduktion der betreffenden Aldehyde oder Säuren mittels Natriumamalgames dargestellt.

Nach der Vorschrift von Manasse wird eine Lösung von einem Molekül verdünnter Natronlauge, einem Molekül eines Phenols und einem Molekül Formaldehyd so lange

[1] B. 27, 2323. [1894.]
[2] B. 27. 2409. [1894.]
[3] J. pr. Ch. 50, 223-26. [1894.]
[4] D.R.P. 85588 Kl. 12. v. 13. 1. 94.
[5] A. 128, 179. J. pr. Ch. [2.] 15, 165 u. B. 19, 2374. [1886.]

sich selbst überlassen, bis der Geruch nach Formaldehyd verschwunden ist. Alsdann wird mit Essigsäure neutralisirt, der entstandene Oxyalkohol und das unverändert gebliebene Phenol werden mit Aether ausgeschüttelt, und schliesslich das Phenol mit Wasserdämpfen vertrieben. Auf diese Weise entstehen o- und p-Oxyalkohole nebeneinander. Die Trennung kann durch Behandeln mit Benzol bewirkt werden, welches in der Kälte vorzugsweise den ortho Alkohol löst. Der Mechanismus dieser Reaktion ist nach Tollens [1] Annahme die Wirkung des Formaldehydes als Methylenglycol, $CH_2(OH)_2$, oder es findet eine aldolartige Anlagerung statt.

Im folgenden soll nun ein Verfahren beschrieben werden, nach welchem es auch bei Anwendung von concentrirter Salzsäure als Condensationsmittel, wenigstens bei einigen substituirten Phenolen möglich ist, aromatische p-Oxyalkohole zu erhalten. Gelegentlich der Auffindung des o-Oxymandelsäurealdehydes hat R. Stoermer [2] schon damals versucht, diesen interessanten Aldehyd in etwas besserer Ausbeute synthetisch aus den Componenten aufzubauen, in die er beim Behandeln mit Alkalien zerfällt. Es zeigte sich aber bald, dass das aus Salicylaldehyd und Formaldehyd bei der Condensation mit starker Salzsäure entstehende, aus Wasser schön krystallisirende Produkt mit o-Oxymandelsäurealdehyd nicht identisch war.

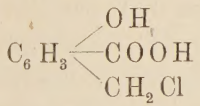
Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Stoermer habe ich diesen Körper näher untersucht und, wie unten weiter ausgeführt werden wird, durch Oxydation festgestellt, dass in ihm ein aromatischer Oxyaldehydalkohol, der mit dem o-Oxymandelsäurealdehyd isomer ist, vorlag. Bei den weiteren Versuchen wurde von der nahe liegenden Annahme ausgegangen, dass die Bildung des Oxyaldehydobenzylalkohols in saurer Lösung der Anwesenheit der schwach negativen Aldehydgruppe zuzuschreiben sei, und

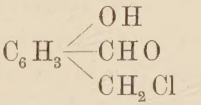
[1] B. 27, 2410. [1894.]
[2] A. 313, 95. [1900.]

in der That ergab sich, dass das Vorhandensein negativer Gruppen in Orthostellung zum Hydroxyl, wie NO_2 und Cl, die Einführung der Carbinolgruppe ermöglichte. Bei Anwesenheit der Carboxylgruppe und Brom wollte dieses jedoch nicht gelingen, obgleich die Versuche unter den verschiedensten Modifikationen angestellt wurden. So wurde z. B. anstatt der Salicylsäure der Salicylsäureäthylester und das Salol angewandt. Es wurde in wässeriger und alkoholischer, stark und schwach salzsaurer Lösung gekocht und digerirt. Die Produkte waren jedoch, wenn überhaupt eine Einwirkung stattgefunden hatte, stets amorph, bisweilen chlorhaltig, auf keine Weise zu reinigen und in Natronlauge wie den übrigen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.

Die Versuche wurden alsdann auf Phenol, Kresol und Brenzcatechin ausgedehnt, aber schon bei Einhaltung einer Temperatur von 0 ° bis + 5 ° wurden die von Kleeberg[1] beschriebenen amorphen Massen erhalten.

Nachdem ich bereits die entsprechenden Alkohole aus dem Salicylaldehyd, o-Homosalicylaldehyd und o-Nitrophenol dargestellt hatte, wurde in den am 19. September und 3. Oktober 1900 ausgegebenen Patentschriften von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.[2] ein Verfahren zur Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer Oxycarbonsäuren und Oxyaldehyden beschrieben, das bei der Einwirkung von Chlormethylalkohol auf Oxysäuren und Oxyaldehyde zu Produkten z. B. von der Zusammensetzung:





führte, Körper, deren Halogenatom ausserordentlich leicht durch Hydroxyl ersetzbar ist. Im Anschluss daran habe

[1] A. 263, 283. [1891.]

[2] D. R. P. No. 113723 und 114194.

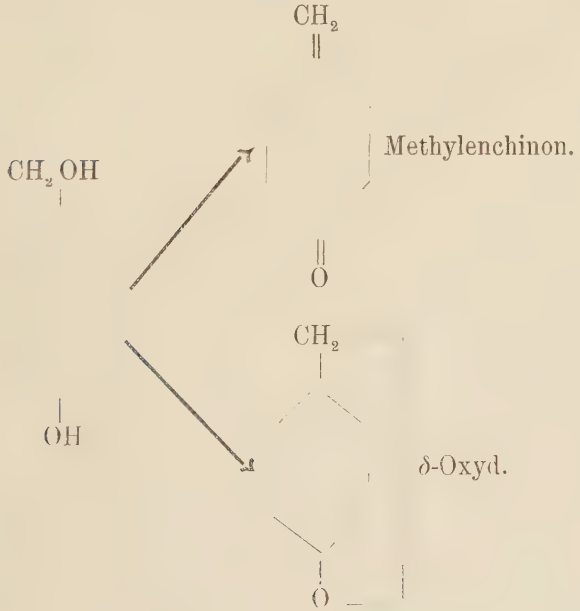
ich festgestellt, dass auch bei der Einwirkung von Formaldehyd und conc. Salzsäure auf die verschiedenen Oxyderivate chlorhaltige Produkte entstehen, welche, falls sich nicht die mehrfach erwähnten amorphen Körper bilden, isolirbar sind, wenn sie aus nicht hydrolysirenden Lösungsmitteln krystallisirt werden.

Als wesentlicher Unterschied zwischen beiden Methoden erscheint der, dass nach dem Verfahren von Bayer & Co. auch p. substituirte Phenole, wie Vanillin, p-Oxybenzoësäure, der Überführung in CH_2Cl-Derivate zugänglich sind, während es mir auf keine Weise gelang, in p-Oxybenzaldehyd, m-Oxybenzaldehyd, β-Naphtolaldehyd und p-Nitrophenol eine Carbinolgruppe einzuführen. Der zuerst scheinbar bestehende Unterschied bei der Einwirkung auf o-Nitrophenol, das nach meiner Methode leicht reinen Alkohol liefert, hat sich nach dem Bekanntwerden meiner Versuchsanordnung dahin aufgeklärt, dass nunmehr auch dies, sowie das p-Nitrophenol nach der Methode der Elberfelder Farbenfabriken in CH_2Cl-Derivate überführbar ist.

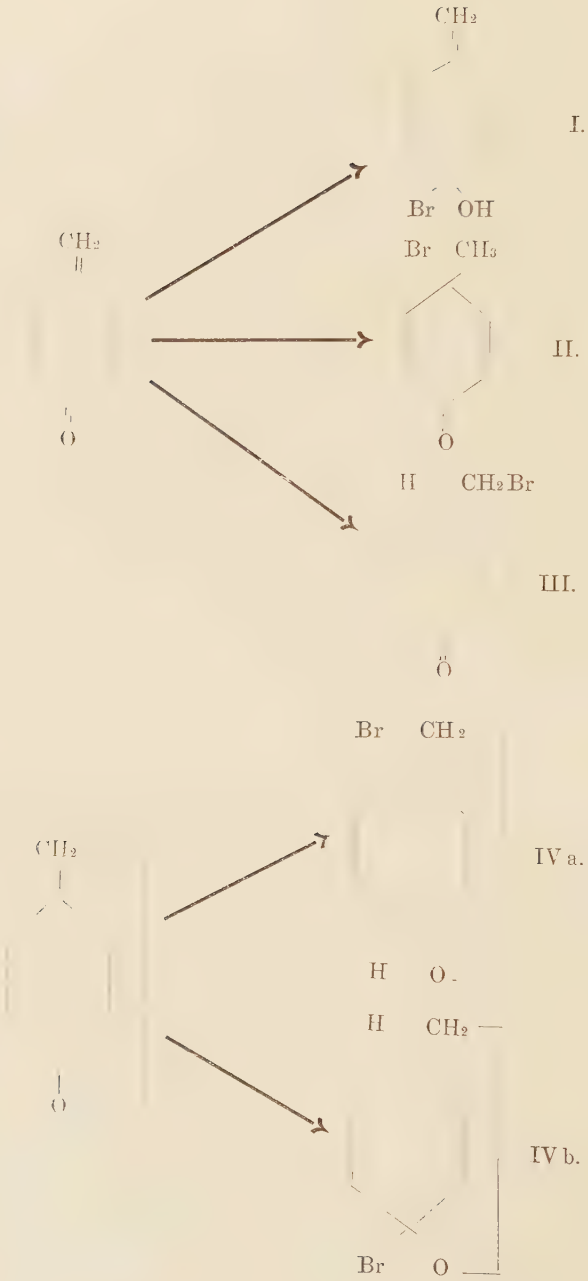
Auffallend ist das Verhalten, welches diese Chloride bei der Behandlung mit Natronlauge zur Schau tragen. Nach dem vorhandenen Phenolhydroxyl sollte man unter Bildung der Phenolalkalisalze eine glatte Lösung erwarten. Diese tritt jedoch nicht ein. Zwar zeigt sich schon bei der Einwirkung von kalter Alkalilauge die für diese Salze charakteristische Gelb- bis Rotfärbung, eine vollständige Lösung erfolgt jedoch auch beim Erwärmen noch nicht, und zwar wahrscheinlich auch hier nur soweit, als sich unter dem hydrolysirenden Einfluss des wässerigen Alkalis aus dem Chlorid der Alkohol bildet, dessen Verhalten dem eines normalen Phenols entspricht. Bei längerem Kochen gehen die Chloride dann allmählich in Lösung. Das Alkali wirkte hierbei jedoch weiter zersetzend ein, denn der betreffende Alkohol konnte der angesäuerten Lösung nur in Spuren durch Ausäthern entzogen werden; zur

Hauptsache entstand ein nicht mehr chlorhaltiges, harziges Produkt, welches nicht näher untersucht wurde.

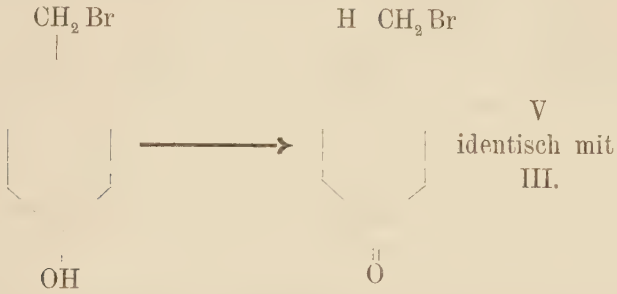
Ganz ähnliche Beobachtungen hat früher schon Auwers [1] für die Bromprodukte des Saligenins, p-Oxybenzylalkohols, o- und p-Oxypseudocumylalkohols und an verschiedenen Substitutionsprodukten dieser Alkohole gemacht. Aus den eingehenden Ausführungen des genannten Forschers mag zur Erläuterung der Constitution der von mir beschriebenen Chlorprodukte hier folgendes Platz finden. Für die Wirkungsweise des Bromwasserstoffes auf die p-Phenolalkohole sind theoretisch zwei Möglichkeiten gegeben: Entweder spaltet er aus den Oxyalkoholen ein Molekül Wasser ab, führt sie also in Methylenchinone oder δ-Oxyde über, die dann ihrerseits in drei-, respektive zweifacher Weise Bromwasserstoff anlagern können:



[1] A. 301, 203 u. f. [1898.]


I.
II.
III.
IV a.
IV b.

Oder er wandelt die Oxyalkohole in Verbindungen von dem Schema:

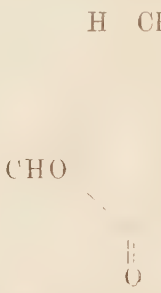


um, die dann durch Wanderung eines Hydroxylwasserstoffatoms im Sinne der Formel V in eine desmotrope Form umgelagert werden. Wahrscheinlicher erscheint es Auwers jedoch, dass das primäre Produkt ein Molekül Bromwasserstoff abspaltet und in anderer Weise wieder anlagert. Tritt Bromwasserstoff aus, so bleibt der Rest:

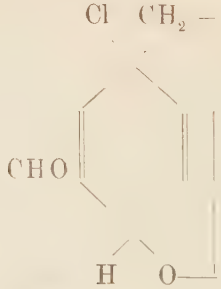
übrig. Die Bindung der frei werdenden Valenzen kann nun wieder zur Entstehung eines Methylenchinons oder eines δ-Oxydes führen, die dann ihrerseits wieder in der angegebenen Weise Bromwasserstoff anlagern können.

Sie ausführlich begründend giebt Auwers schliesslich der Formel IV (IVa und b können als eine Formel betrachtet werden) den Vorzug, während Formel II von Zincke vertreten wird. Im allgemeinen würde das Verhalten der von mir dargestellten Chloride die Auwersschen Beob-

achtungen bestätigen. Die in den Beweisgründen 3 und 4 [1] geforderte Anwesenheit von Halogen im Kern erscheint jedoch nicht unbedingt erforderlich. Ferner möchte ich die Formel III, welche die desmotrope Form eines Phenols darstellt, für die beschriebenen Chlorprodukte nach meinen freilich nur oberflächlichen Versuchen nicht ganz ausschliessen, da diese beim Erwärmen in Kalilauge, dann allerdings unter gleichzeitigem Ersatz des Cl-Atoms durch Hydroxyl, teilweise aber auch schon in der Kälte löslich sind, also leicht in normale Phenole übergehen. Mithin würden für diese Körper die ausschliessenden Gründe für Formel III, [2] wenn man ihre Bildung der Formel V gemäss annimmt, fortfallen. Darnach entspräche z. B. das im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebene p-Oxy-m-aldehydobenzylchlorid dem Schema:

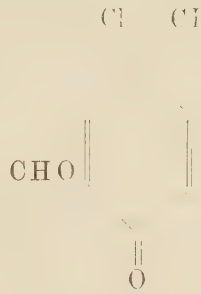


während Auwers [3] diesen Körper als Chlorhydrat des Anhydro-p-oxy-m-aldehydobenzylalkohols gemäss der Formel:



[1] A. 301. 215. [1898.]
[2] A. 301. 213. [1898.]
[3] A. 301. 256. [1898.]

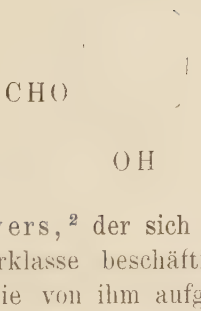
bezeichnen würde, und ihm nach Zincke schliesslich die Struktur:



zukäme.

Nach den neusten Arbeiten von Auwers[1] kommt eigentlich nur noch die Formel eines desmotropen Phenols:

oder die ursprüngliche:



in Betracht.

Da nun Auwers,[2] der sich wohl am eingehendsten mit dieser Körperklasse beschäftigt hat, selbst zugiebt, dass sich gegen die von ihm aufgestellten Formeln noch

[1] B. 32. 2978. [1899.]

[2] A. 301, 254 [1898] u. B. 32. 2978. [1899.]

Bedenken erheben lassen, so habe ich im folgenden diese Körper einfach als Oxybenzylchloride bezeichnet und auch in der Formulirung ihrem eigenartigen Verhalten Alkalien gegenüber keine Rechnung getragen. Bei der Besprechung der Methylirungsprodukte des Oxyaldehydobenzylalkohols werde ich noch einmal Gelegenheit haben, auf die Auwersschen Arbeiten hinzuweisen.

Was nun die Stellung anlangt, in die der Carbinolrest eintritt, so war nach dem richtenden Einfluss, den die Hydroxylgruppe vor allen daneben befindlichen anderen ausübt, zu erwarten, dass die Substitution in Parastellung dazu stattfinden würde, was auch in Übereinstimmung steht z. B. mit der Bildung von p-Oxydiphenylmethanderivaten aus den drei Nitrophenolen nach dem Verfahren der Höchster Farbwerke.[1] Die Bildung von Orthosubstitutionsprodukten scheint überhaupt nicht, oder doch nur in so geringem Masse stattzufinden, dass dieselben in den stets entstehenden Nebenprodukten durch geeignete Oxydation nicht nachzuweisen sind.

In der nachfolgenden Arbeit sollen nun einige dieser aromatischen Alkohole und ihre Derivate, die sich fast sämtlich durch ein vorzügliches Krystallisationsvermögen auszeichnen, wie ihre Darstellung beschrieben werden.

[1] B. 27, Ref. 226, 481 [1894] u. Schöpff B. 27. 2323. [1894.]

Experimenteller Teil.

p-Oxy-m-aldehydobenzylalkohol.

10 g Salicylaldehyd, 15 g käufliche Formaldehydlösung und 50 g conc. Salzsäure kochte ich in einem Kolben mit aufgesetztem Steigerohr 10 bis 15 Minuten lang unter Umschütteln. Der in der wässerigen Lösung suspendirte Salicylaldehyd färbte sich hierbei anfangs rötlich, später braun, und zwar um so intensiver, je mehr der Aldehyd durch Phenol verunreinigt war. Nach dem Erkalten erstarrte das abgeschiedene Öl zu einer festen Masse, die einen deutlich krystallinischen Habitus zeigte. Trat das Festwerden nicht alsbald ein, so konnte dasselbe durch Reiben mit einem Glasstab oder Einimpfen eines Krystalles eingeleitet werden. Alsdann wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, die Masse durch oberflächliches Abwaschen mit kaltem Wasser von der anhaftenden Salzsäure befreit und auf Thonteller gestrichen. Es verblieb schliesslich ein fast weisser Körper, der das unten näher beschriebene p-Oxy-m-aldehydobenzylchlorid darstellte. Dieses wurde mit etwa der zehnfachen Menge

Wasser gekocht und heiss filtrirt. Das zurückbleibende, häufig wieder erstarrende Öl konnte abermals mit Wasser ausgezogen werden. Aus der wässerigen Lösung, welche sich beim Erkalten milchig trübte, krystallisirte alsbald der Oxyaldehydobenzylalkohol in prachtvollen weissen, oft mehrere Centimeter langen Nadeln, die sofort oder nach einmaligem Umkrystallisiren bei 108° schmolzen. Die Ausbeute beträgt ca. 25 % des Salicylaldehydes, doch ist dieselbe, wie überhaupt das Gelingen der Reaktion, von der Reinheit des Aldehydes in erster Linie abhängig.

Ich benutzte den gewöhnlichen, käuflichen Salicylaldehyd, reinigte denselben jedoch durch die Bisulfitverbindung, welche durch sorgfältiges Auswaschen mit ätherhaltigem Alkohol möglichst vom stets vorhandenen Phenol befreit wurde.

Der Oxyaldehydobenzylalkohol löst sich in heissem Wasser, Aceton, Alkohol und Äther, etwas schwerer in Benzol und Chloroform. Seine wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Violettfärbung; in Natronlauge löst er sich ohne Zersetzung mit gelbgrüner Farbe. Fehling'sche Lösung wird durch ihn nicht und ammoniakalische Silberlösung erst nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge reducirt.

Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$C_6H_4(OH)(CHO) + HCHO + HCl = C_6H_3(OH)(CHO)(CH_2Cl) + H_2O.$$

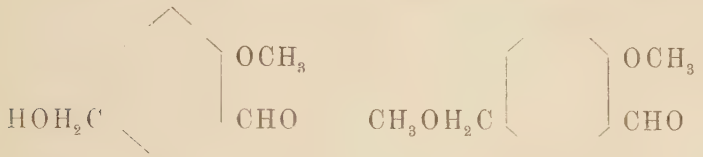
$$C_6H_3(OH)(CHO)(CH_2Cl) + H_2O = C_6H_3(OH)(CHO)(CH_2OH) + HCl.$$

Analyse:

Für $C_8H_8O_3$

Berechnet:	Gefunden:
63,15 % C	62,79 % C
5,26 % H.	5,58 % H.

p-Methoxy-m-aldehydobenzylalkohol
und
p-Methoxy-m-aldehydobenzylmethyläther.



Zur Feststellung der Constitution des schon vorweg als p-Oxy-m-aldehydobenzylalkohol bezeichneten Condensationsproduktes musste dieses oxydirt werden. Um jedoch die Oxydation des phenolartigen Körpers vornehmen zu können, wurde derselbe vorerst methylirt. Bei der in der unten beschriebenen Weise ausgeführten Methylirung wurde nun nicht nur das Wasserstoffatom der Phenolgruppe, sondern auch dasjenige des alkoholischen Hydroxyls durch Methyl ersetzt. Es entstanden der Mono- und Dimethyläther, je nach den Versuchsbedingungen in wechselnder Menge neben einander. Durch Destillation im Vacuum konnten dieselben getrennt werden.

5 g des Oxyaldehydobenzylalkohols kochte ich mit der für den Monomethyläther berechneten Menge Natrium (0,75 g), welche vorher in 25 g Methylalkohol gelöst wurde, und einem Überschuss von Methyljodid (8 g) 8 bis 9 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Die anfangs intensiv gelb gefärbte Lösung wurde hierbei fast farblos. Bei längerem Kochen und Verwendung der doppelten Menge Natriums entstand mehr vom Dimethyläther, während im ersteren Falle die Menge des Monomethyläthers überwog. Statt des Natriums wurde mit dem gleichen Resultate Kaliumhydroxyd, das vorher in möglichst wenig Wasser gelöst wurde, verwandt. Nach beendeter Methylirung wurde das überschüssige Methyljodid und der Methylalkohol in einer Schale auf dem Wasserbade

verdampft, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge und Äther aufgenommen und die beiden Flüssigkeitsschichten im Scheidetrichter von einander getrennt. Die Natronlauge färbte sich hierbei stets gelb, ein Zeichen dafür, dass die Umsetzung nicht glatt verlief. Aus der angesäuerten wässerigen Lösung konnte der reine Alkohol nur in Spuren wieder gewonnen werden, da in überwiegender Menge verschmierende, jodhaltige Nebenprodukte entstanden. Das Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge wurde so lange fortgesetzt, bis die letztere sich nicht mehr färbte, also alles Alkalilösliche entfernt war. Alsdann wurde über Chlorcalcium oder besser über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, und schliesslich der Äther verdampft. Es hinterblieb ein gelbes Öl, welches je nachdem mehr von dem Mono- oder Dimethyläther entstanden war, früher oder später, ganz oder teilweise erstarrte.

Bei der nun folgenden Vacuumdestillation wurden bei 10 bis 15 mm Druck drei Fraktionen getrennt aufgefangen. Die erste, vorzugsweise den Dimetyläther enthaltende, von 150° bis 190°, die zweite, aus dem Monomethyläther bestehende, von 190° bis 210°, und schliesslich ein, unter teilweiser Zersetzung und fortwährendem Steigen des Thermometers bis 300° und darüber, destillirender Körper.

Aus der ersten Fraktion wurde durch wiederholte Destillation schliesslich ein helles Öl erhalten, welches unter 10 mm Druck konstant bei 161° bis 163° oder unter 25 mm bei 183° bis 185° überging. Das Öl, welches den Dimethyläther darstellt, erstarrte nach 8 bis 14tägigem Stehen. Die vorsichtig auf Thon abgepressten Krystalle schmolzen bei 29°. In Natronlauge waren dieselben unlöslich; sie reagirten mit Phenylhydrazin und gaben bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure in der später beschriebenen Art das p-Methoxy-m-aldehydobenzylchlorid. Die Überführung des Dimethyläthers in das

Chlorid — CH_2Cl stellt eine Abweichung von den Beobachtungen von Auwers [1] dar, wonach die Gruppe — OCH_3 nur durch Brom- oder Jodwasserstoff eliminirbar ist, nicht aber durch Salzsäure. Mit Phenylisocyanat im Rohr auf 100° erhitzt, konnte ein Carbaminsäureester nicht erhalten werden.

Analyse:
Für $C_{10}H_{12}O_3$

Berechnet:	Gefunden:
66,66 % C.	66,84 % C.
6,66 % H.	6.88 % H.

Aus der zweiten Fraktion konnte durch vorsichtiges Erhitzen der unter 15 mm Druck bei 202° bis 204° als gelblich gefärbtes Öl übergehende Monomethyläther isolirt werden. Derselbe erstarrte nach einiger Zeit in der Vorlage zu einer festen Masse, die bei 47° bis 50° schmolz. Der Äther lässt sich, da er in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, nur schwierig umkrystallisiren. Aus Wasser und Petroläther fand eine ölige Abscheidung statt, während mit verdunstendem Benzol noch die besten Resultate erzielt wurden. Der Schmelzpunkt konnte durch mehrfaches Behandeln mit Benzol auf 50° bis 52° gebracht werden. Wie vorauszusehen, war der Körper in Natronlauge ebenfalls unlöslich; bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure entstand das nämliche Benzylchlorid wie aus dem Dimethyläther. Durch Kochen mit Wasser konnte andererseits das Chlorid leicht wieder in den Monomethyläther des Alkohols übergeführt werden. Ein Beweis dafür, dass in dem bei circa 50° schmelzenden Produkt wirklich der Monomethyläther und zwar der in der Phenolgruppe alkylirte vorlag.

Analyse:
Für $C_9H_{10}O_3$

Berechnet:	Gefunden:
65,06 % C.	65,59 % C.
6,02 % H.	5,54 % H.

[1] B. 32. 3299. [1899.]

Wurde bei der Vakuumdestillation des Methoxyaldehydobenzylalkohols die Temperatur allzu schnell gesteigert, so ging bei 202—204 ° kein einheitliches Produkt mehr über, sondern es wurde unter steter Zersetzung und continuirlichem Steigen des Thermometers in überwiegender Menge der oben als dritte Fraktion aufgefangene Körper erhalten. Dieselbe Substanz wurde bei zwölfstündigem Erhitzen des Monomethyläthers für sich im zugeschmolzenen Rohr auf 210 ° gewonnen. Hierbei konnte eine geringe Wasserabspaltung beobachtet werden. Zur Hauptsache entstanden harzige Produkte, die sich bei Erhöhung der Temperatur noch mehrten. Die beste Ausbeute an dem fraglichen Körper wurde durch Destillation des Monomethyläthers unter gewöhnlichem Druck erzielt. Am geeignetsten sind hierzu Kolben mit weitem Ansatzrohr, das, nach unten ausgebogen, gleichzeitig zum Auffangen des jetzt sofort erstarrenden Destillates dienen kann. Der harte, krystalline Körper wurde durch Absaugen auf Thon vollständig von dem wenigen anhaftenden Öl befreit und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Der neue Körper präsentirte sich in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 121 ° schmolzen und schon unter 100 ° sublimirten. In Äther und kaltem Wasser war er nur wenig löslich; gegen Natronlauge und Phenylisocyanat verhielt er sich wie der Dimethyläther. Mit Phenylhydrazin wurde ein bei ca. 164 ° schmelzendes Hydrazon erhalten. Bei der gleichen Behandlung mit alkoholischer Salzsäure entstand nicht wie aus den beiden Äthern das Methoxyaldehydobenzylchlorid, es verblieb vielmehr nach dem Verdunsten der Salzsäure der unveränderte Körper. Hieraus scheint hervorzugehen, dass bei dieser Verbindung die stets leicht zu chlorirende CH_2OH-Gruppe in irgendeiner Beziehung verändert worden ist.

Da Verbrennungen für den Gehalt an Kohlenstoff keine übereinstimmenden Resultate ergaben, so wurde

versucht, diesen nach der Methode von Messinger mittelst conc. Schwefelsäure und Chromsäure zu ermitteln.

Es wurden gefunden in:

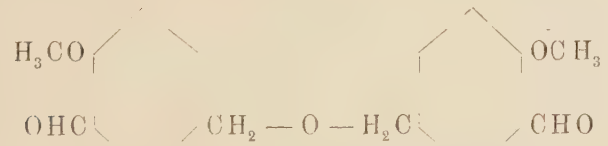
Subst.	% C	% H	
0,0959	69,10	5,70	
0,0779	70,22	6,53	
0,1984	66,47	5,17	
0,1353	65,55	5,33	
0,1706	63,69	5,01	
0,1578	66,47	—	Nach
0,1246	66,49	—	Messinger.

Aus dem mittleren Befund von 66,48 % C. und 5,13 % H berechnet sich die atomistische Formel C_3H_3O.

Die nach der Methode von Beckmann[1] in Benzol ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen ergaben:

Mol. = 142
„ = 154
„ = 165.

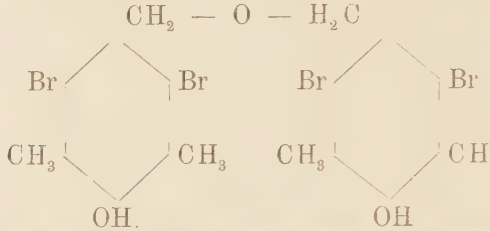
Die empirische Formel des Körpers würde somit $C_9H_9O_3$ sein. Über die Constitution desselben konnte ich jedoch zu keinem sicheren Schluss kommen, zumal die kryoskopischen Bestimmungen die Bildung eines dimolecularen Körpers von der Zusammensetzung:



als ausgeschlossen erscheinen liessen. Es sei jedoch noch darauf hingewiesen, dass eine auffallende Übereinstimmung mit den von Auwers und Traun[2] bei der Darstellung des Dibrom-p-oxymesitylalkohols gemachten Beobachtungen besteht. Der bei 190 ° schmelzende Dibrom-p-oxymesityl-

[1] B. 28, R. 412. [1895.]
[2] B. 32, 3309. [1899.]

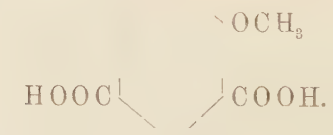
alkohol liess sich nämlich durch Erhitzen in einen Körper vom S.-P. 252° überführen, der ebenfalls als eine ätherartige Verbindung von folgender Constitution:



angesprochen wurde. Auch hier ergab die kryoskopische Untersuchung nur auf einen einfach molekularen Körper passende Zahlen, und die Analysen schlecht übereinstimmende Resultate. Durch Versuche, welche mit grösseren Mengen ausgeführt wurden, konnte schliesslich festgestellt werden, dass in der That der dimolekulare Körper vorlag. Eine Verunreinigung des Äthers mit dem einfachen Alkohol war bisher übersehen worden, weil der letztere die Eigentümlichkeit besass, bei Gegenwart geringer Mengen des Äthers ebenfalls bei 252° zu schmelzen. Die schwankenden Analysen, wie die nicht zutreffenden Molekulargewichtsbestimmungen fanden somit ihre Erklärung.

Aus Mangel an dem immerhin ziemlich schwierig zugänglichen Material konnte ich meine Untersuchungen in dieser Richtung nicht weiter ausdehnen.

α-Methoxyisophtalsäure.



Sowohl das bei der Methylirung erhaltene Rohprodukt, als auch die isolirten beiden Äther und der bei 121° schmelzende Körper ergaben bei der Oxydation

die von Schall[1] beschriebene α-Methoxyisophtalsäure vom S.-P. 261°.

Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass das in Wasser suspendirte Methylirungsprodukt allmählich mit einer alkalischen Permanganatlösung (1:50) versetzt wurde, bis die rote Farbe der Flüssigkeit auch beim Erhitzen auf dem Wasserbade nicht mehr verschwand. Zur Entfärbung wurde alsdann mit möglichst wenig Alkohol versetzt, nach kurzem Erwärmen vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt und schliesslich die klare Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. War nicht zuviel Alkohol zugesetzt, so schied sich beim Erkalten die α-Methoxyisophtalsäure als weisses, krystallines Pulver ab. Andernfalls musste der überschüssige Alkohol erst verdampft werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigte die Säure den verlangten S.-P. 261°.

Analyse:

Für $C_9H_8O_5$	
Berechnet:	Gefunden:
55,10 % C	55,15 % C
4,08 % H.	4,60 % H.

Durch diese Oxydation ist also bewiesen, dass bei der Condensation des Salicylaldehydes mit Formaldehyd sich der letztere in Parastellung zur Phenolgruppe des o-Oxybenzaldehydes anlagert, und somit ein p-Oxy-m-aldehydobenzylalkohol entsteht.

p-Methoxy-m-aldehydobenzylchlorid.

Zur Darstellung dieses Chlorides löste ich das Methylirungsgemisch in absolutem Alkohol auf und leitete

[1] B. 12, 828. [1879.]

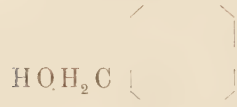
bis zur Sättigung trocknes Salzsäuregas ein. Aus der sich hierbei etwas rötlich färbenden Lösung schiesst beim Verdunsten das Benzylchlorid in Nadeln an, welche aus wasserfreiem Petroläther (Sdp. 70—90°) umkrystallisirt, ein schönes, weisses Aussehen und den S.-P. 82,5° zeigen. In Benzol, Alkohol und Äther ist das Methoxyaldehydobenzylchlorid leicht löslich, in Natronlauge jedoch vollkommen unlöslich. Beim Kochen mit Wasser ging es, wie schon erwähnt, in den bei circa 50° schmelzenden Methoxyaldehydobenzylalkohol über. Auch wurde schon darauf hingewiesen, dass sich dasselbe Chlorid aus dem reinen Mono- wie Dimethyläther ohne Schwierigkeit bildet, während in der beschriebenen Weise in den bei 121° schmelzenden Körper, Chlor nicht eingeführt werden kann.

Analyse:

Für $C_9H_9O_2Cl$

Berechnet:	Gefunden:
19,23 % Cl.	19,03 % Cl.

p-Äthoxy-m-aldehydobenzylalkohol.



Die Äthylirung wurde ganz analog der Einführung des Methyls ausgeführt; nur dass hier etwa die doppelte Menge Äthylalkohol verwandt werden musste, da der Oxyaldehydobenzylalkohol in diesem weniger löslich war. Aus dem schliesslich erhaltenen klaren, gelben Öl, welches nach mehrstündigem Stehen im evacuirten Exsiccator krystallinisch erstarrte, wurde nur der in der Phenolgruppe äthylirte Körper isolirt, ohne dass damit jedoch gesagt sein soll, dass der Diäthyläther hier nicht entstünde. Nach dem Absaugen auf Thon und Umkrystallisiren aus

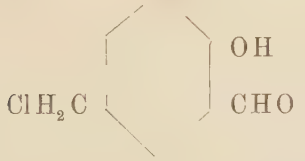
siedendem Ligroïn, aus welchem der Äther beim Erkalten in feinen, weissen, verfilzten Nadeln ausfiel, schmolz derselbe bei 83°. In Alkohol und Äther ist er leicht löslich, in Natronlauge hingegen unlöslich. Durch Destillation unter gewöhnlichem Druck wurde auch hier eine dem bei 121° schmelzenden Körper entsprechende Verbindung erhalten, die aus Wasser umkrystallisirt den S.-P. 112° zeigte. Bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure schien der Monoäthyläther eine weiter gehende Veränderung zu erleiden; wenigstens hinterblieb nach dem Verdunsten der Salzsäure nur ein dunkel gefärbtes, chlorhaltiges Öl, welches auch nach längerem Stehen nicht erstarrte. Der bei 112° schmelzende Körper wurde bei der gleichen Behandlung unverändert wieder gewonnen.

Analyse.

Für $C_{10}H_{12}O_3$

Berechnet:	Gefunden:
66,66 % C	67,36 % C
6,66 % H	6,51 % H

p-Oxy-m-aldehydobenzylchlorid.



Wie bei der Darstellung des Oxyaldehydobenzylalkohols schon durch Kochen mit Wasser das Chlor des zuerst entstandenen Oxyaldehydobenzylchlorides durch die Hydroxylgruppe ausgetauscht wird, so ist auch umgekehrt diese leicht wieder durch Chlor ersetzbar.

In die absolut alkoholische Lösung des Oxyaldehydobenzylalkohols wurde unter guter Kühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei intensiv rot und, falls dieselbe nicht allzu verdünnt war,

begann nach der Sättigung mit Salzsäuregas die Ausscheidung des Chlorides in amethystfarbenen feinen Nadeln. Aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisirt, behält der Körper diese Färbung, während er aus Benzol farblos erhalten wird. Beide Formen schmelzen bei 88 ° und sind identisch mit dem in der Patentschrift 114194 Kl. 12 beschriebenen Benzylchlorid.

Eine Eigentümlichkeit dieses wie auch der später zu beschreibenden Chloride ist es, dass sie sich trotz der Phenolgruppe nur wenig in Alkalilauge lösen, während die entsprechenden Alkohole dieses sehr leicht thun. [1]

Die Reaktion verläuft nach der Formel:

$$C_6H_3(OH)(CHO)(CH_2OH) + HCl = C_6H_3(OH)(CHO)(CH_2Cl) + H_2O.$$

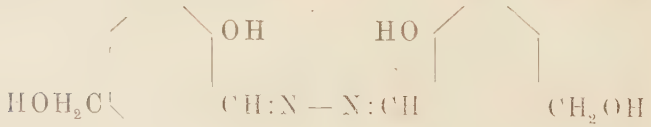
Analyse:

Für $C_8H_7O_2Cl$

Berechnet:	Gefunden:
20,82 % Cl.	20,66 % Cl.

Sehr wahrscheinlich vermag sich das Chlorid mit dem Alkohol zu einem Äther $C_6H_3(OH)(CHO)CH_2.O.CH_2C_6H_3(OH)(CHO)$ zu vereinigen. Wenn man nämlich bei der Darstellung des Alkohols die Formaldehyd-Salzsäurelösung abgiesst und den überschüssigen Salicylaldehyd mit Wasserdämpfen abtreibt, so hinterbleibt ein klares, dickes Öl, aus dem durch heisses Wasser der Alkohol nicht, oder nur in Spuren zu entziehen ist, das aber beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure glatt wieder in das Chlorid übergeht.

Azin des p-Oxy-m-aldehydobenzylalkohols.



[1] Vgl. Einleitung.

Die heisse wässerige Lösung des Alkohols wurde in eine heisse Lösung von überschüssigem Hydrazinsulfat eingetragen. Das Azin schied sich als gelblich weisses, krystallinisches Pulver aus, welches nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol bei 219 ° unter Zersetzung schmolz. In kaltem Wasser, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol war es so gut wie unlöslich.

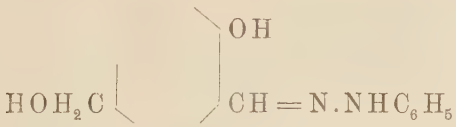
Analyse:

Für $C_{16}H_{16}O_4N_2$

Berechnet:	Gefunden:
9,33 % N.	9,34 % N.

Bei dem Versuch, durch Einwirkung von salzsaurem Semicarbazid das Semicarbazon darzustellen, bildete sich gleichfalls das Azin. Entsprechende Umsetzungen sind schon früher von F. Stanley Kipping[1] beobachtet und beschrieben worden.

Hydrazon des p-Oxy-m-aldehydobenzylalkohols.



Der Oxyaldehydalkohol wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung zusammen erwärmt und nach dem Erkalten in verdünnte Essigsäure eingetragen. Das Hydrazon, welches sich als gelblichweisses, krystallines Pulver ausschied, zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem (1 + 1) Alkohol den Schmelzpunkt 142 °.

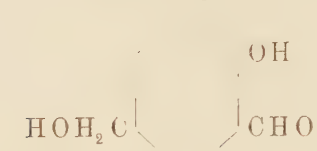
Analyse:

Für $C_{14}H_{14}O_2N_2$

Berechnet:	Gefunden:
11,57 % N.	11,64 % N.

[1] Chemik. Zeit., Jahrgang XXIV, 238. [1900.]

3 Methyl- 4 oxy- 5 aldehydobenzylalkohol.



Entsprechend der Darstellung des Oxyaldehydobenzylalkohols kochte ich 5 g o-Homosalicylaldehyd und 6 g 40 % Formaldehydlösung mit 25 g conc. Salzsäure in einem Kolben mit aufgesetztem Steigerohr zehn Minuten lang unter Umschütteln. Hierbei schied sich ein hellbraun gefärbtes Öl ab, welches nach dem Erkalten sofort, oder durch Reiben mit einem Glasstab erstarrte. Die krystallinische Masse, die das entsprechende Benzylchlorid darstellte, wurde nach dem Absaugen auf Thon mit Wasser ausgekocht; von dem wenigen zurückbleibenden Öl wurde heiss abfiltrirt. War die wässerige Lösung nicht zu sehr verdünnt, so krystallisirte der Alkohol aus derselben alsbald in schönen, langen, etwas gelblich gefärbten Nadeln. Im anderen Falle musste ausgeäthert werden.

Der vollkommen chlorfreie Alkohol ist leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Petroläther; aus letzterem mehrfach umkrystallisirt schmilzt er bei 83 °.

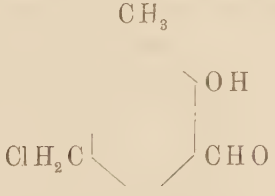
Die Reaktion verläuft also wiederum so, dass sich zuerst das Chlorid bildet, welches sein Chloratom durch Kochen mit Wasser gegen die Hydroxylgruppe austauscht. Dass die Anlagerung auch hier in Parastellung zur Phenolgruppe erfolgt, darf wohl aus der Analogie des Salicylaldehydproduktes geschlossen werden, zumal beim o-Homosalicylaldehyd die etwa noch in Frage kommende Orthostellung besetzt ist. Aus diesem Grunde verläuft die Reaktion hier auch fast ohne Bildung von Nebenprodukten.

Analyse:
Für $C_9H_{10}O_3$

Berechnet:	Gefunden:
65,06 % C	65,36 % C
6,02 % H.	6,65 % H.

Den als Ausgangsmaterial benutzten o-Homosalicylaldehyd stellte ich mir nach dem Verfahren von Tiemann & Schotten[1] dar. Auf die Entfernung des o-Kresols wurde durch gründliches Auswaschen der Bisulfitverbindung mit ätherhaltigem Alkohol besondere Sorgfalt verwandt, da die Gegenwart des Kresols den Verlauf der Reaktion sehr beeinträchtigte.

3 Methyl- 4 oxy- 5 aldehydobenzylchlorid.



Diesen Körper erhielt ich rein entweder durch Umkrystallisiren des bei der Darstellung des Alkohols sich intermediär bildenden Chlorides, oder durch Behandeln der absolut alkoholischen Lösung des Benzylalkohols mit trockenem Salzsäuregas und Verdunsten derselben. Das Chlorid ist in den meisten organischen Solventien leicht löslich; in den wasserhaltigen jedoch unter teilweiser Ersetzung des Chlors durch die Hydroxylgruppe. Aus wasserfreiem Petroläther krystallisirt es in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, die nach mehrfachem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 82 ° zeigen.

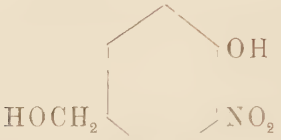
Analyse:
Für $C_9H_9O_2Cl$.

Berechnet:	Gefunden:
19,24 % Cl.	19,31 % Cl.

[1] B. 11, 770. [1878.]

Bei den Versuchen, aus m-Homosalicylaldehyd die entsprechenden Verbindungen zu gewinnen, bildeten sich stets zähe, braune Massen, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnten. Durch Behandlung derselben mit alkoholischer Salzsäure resultirte ein intensiv rot gefärbtes Öl, welches aber ebenfalls auch nach längerem Stehen nicht krystallisirte.

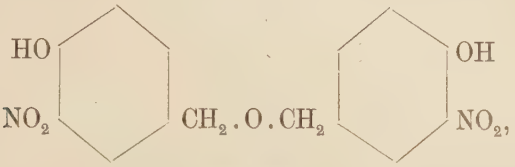
p-Oxy-m-nitrobenzylalkohol.



20 g o-Nitrophenol, 50 g käufliche Formaldehydlösung und 100 g conc. Salzsäure kochte ich acht Stunden lang am Rückflusskühler. Es bildete sich ein dickes, braunes Öl, welches nach dem Erkalten von der darüber stehenden sauren Flüssigkeit durch Dekantiren getrennt wurde. Das unverändert gebliebene Nitrophenol wurde alsdann mit Wasserdämpfen abgetrieben; die Destillation wurde so lange fortgesetzt, als sich in der Vorlage noch Nitrophenol durch den Geruch bemerkbar machte. Der verbleibende Rückstand wurde mehrfach mit Wasser ausgezogen und heiss filtrirt. Beim Erkalten schied sich aus dem Filtrat der neue Alkohol in prachtvollen, zolllangen, gelben Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 97° schmolzen. Im Gegensatz zu Eichengrün,[1] welcher den Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 105° angiebt, habe ich denselben auch beim Umkrystallisiren aus anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Alkohol und Benzol, nie höher gefunden. Mehrfach habe ich jedoch statt der Nadeln kleine Blättchen erhalten, die niedriger schmolzen, etwa bei 90°, deren verunreinigende Beimengung konnte

[1] Chem. Zeit. No. 84. [1901.]

durch Umkrystallisiren aus Wasser nur schwer, besser durch Behandlung mit kaltem Benzol, in dem der Alkohol nur wenig löslich war, entfernt werden. Vielleicht war das Nebenprodukt der Äther



oder es bestand, ebenso wie der Rückstand, aus dem nach dem Verfahren der Höchster Farbwerke[1] besser mit concentrirter Schwefelsäure darstellbaren Dinitrodioxydiphenylmethan. Ein o-Oxy-m-nitrobenzylalkohol lag jedenfalls nicht vor, da durch Oxydation des aus dem Benzol durch Verdunsten gewonnenen Produktes mittels Kaliumbichromates und Schwefelsäure nur der unten näher beschriebene p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd erhalten wurde.

Der neue Alkohol ist in heissem Wasser, Eisessig, Äther, Aceton nnd Chloroform leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol, während er in wasserfreiem Petroläther so gut wie unlöslich ist.

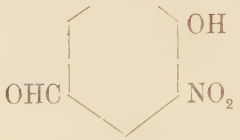
Die Reaktion verläuft auch in diesem Falle wohl so, dass sich intermediär das entsprechende Chlorid bildet. Wegen der entstehenden Nebenprodukte kann dasselbe hier nur nicht isolirt werden.

Analyse:
Für $C_7H_7O_4N$.

Berechnet:	Gefunden:
49,71 % C.	50,01 % C.
4,14 % H.	4,34 % H.
8,28 % N.	8,42 % N.

[1] D. R. P. 72490 v. 16. 2 93.

p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd.



Dieser Aldehyd ist zuerst von Mazzara[1] und Herzfeld[2] durch Nitriren des p-Oxybenzaldehydes dargestellt und beschrieben worden, jedoch ohne Angabe der Constitution. Später ist derselbe von M. Schöpff[3] aus p-Brom-m-Nitrobenzaldehyd durch zehnstündiges Kochen mit wässeriger Sodalösung und von C. Paal[4] ebenfalls durch Nitriren des p-Oxybenzaldehydes gewonnen und seine Constitution festgestellt worden. Aus der Identität des Oxydationsproduktes vom zuvor beschriebenen Oxynitrobenzylalkohol mit diesem Aldehyd erhellt, dass bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrophenol in salzsaurer Lösung die Anlagerung in der Parastellung zur Phenolgruppe stattfindet, also ein p-Oxy-m-nitrobenzylalkohol vorliegt.

Ich löste 3 g des Alkohols und einen Überschuss (3 g) von Kaliumbichromat in 24 g Wasser; zu dieser Lösung setzte ich ein erkaltetes Gemisch von 4,5 g conc. Schwefelsäure und 12 g Wasser. Nach einigen Minuten begann unter mässiger Erwärmung die Oxydation, welche nach Verlauf von circa einer halben Stunde beendet war. Die Flüssigkeit wurde noch einmal aufgekocht und alsdann der gebildete Aldehyd mit Wasserdämpfen übergetrieben. Schon im Kühler schied sich derselbe in gelblich gefärbten Krystallen ab; hörte diese Abscheidung auf und krystallisirte in der gut gekühlten Vorlage auch nichts mehr aus, so wurde die

[1] Jahresb. über d. Fortschr. d. Chem. 1877. 617.
[2] B. 10, 1269. [1877.]
[3] B. 24, 3776. [1891.]
[4] B. 28, 2413. [1895.]

Destillation unterbrochen, da der wenige im Wasser gelöste Aldehyd wegen seiner Schwerlöslichkeit in Äther doch nur schwierig durch Ausäthern und Aussalzen gewonnen werden konnte. Die Ausbeute betrug circa 50 % der Theorie.

Der Aldehyd ist in heissem Wasser und Alkohol löslich; aus letzterem umkrystallisirt, schmilzt er bei 141 °. Wie seine Isolirung ergiebt, ist er mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Seine Lösungen färben die Haut intensiv gelb, auch Seide wird gefärbt, im Lichte findet jedoch eine starke Nachdunkelung der Seide statt. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt der Aldehyd einen Silberspiegel. Seine Alkalisalze sind schwer löslich.

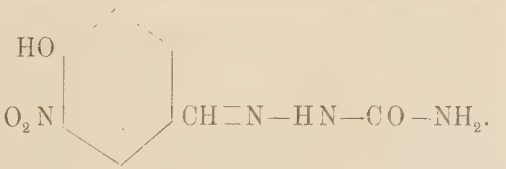
Analyse:

Für $C_7H_5O_4N$.

Berechnet:	Gefunden:
50,29 % C	50,12 % C
3,0 % H.	3,24 % H.

Das ebenfalls schon von Schöpff[1] beschriebene Hydrazon erhielt ich dadurch, dass ich die alkoholische Lösung des Aldehydes mit einem geringen Überschuss einer alkoholischen Phenylhydrazin-Lösung versetzte. Das Hydrazon schied sich sofort in kleinen rotbraunen Nadeln aus. Zur Vollendung der Reaktion erwärmte ich und trug zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins in verdünnte Essigsäure ein. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz das Hydrazon bei 173 °.

Semicarbazon des p-Oxy-m-nitrobenzaldehydes.



In eine alkoholische Lösung von 0,4 g salzsauren Semicarbazides und 0,4 g essigsauren Natriums trug ich

[1] B. 24, 3776. [1891.]

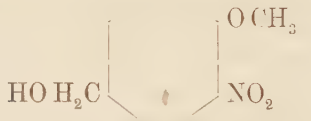
die ebenfalls alkoholische Lösung von 0,5 g des Aldehydes ein. Das Semicarbazon schied sich sofort in orangefarbenen kleinen Nadeln ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

In Wasser ist das Semicarbazon so gut wie unlöslich, auch von heissem absolutem Alkohol wird es nur schwer aufgenommen. Nach einmaligem Umkrystallisiren schmilzt es bei 236 ° unter Zersetzung.

Analyse:
Für $C_8H_8O_4N_4$.

Berechnet:	Gefunden:
25,00 % N.	24,93 % N.

p-Methoxy-m-nitrobenzylalkohol.



Die sich aus der Bildung des p-Oxy-m-nitrobenzaldehydes ergebende Constitution des neuen Alkohols wurde durch die Oxydation zu der entsprechenden Anissäure bestätigt. Um diese Oxydation ausführen zu können, wurde der Nitroalkohol zuerst methylirt.

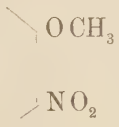
2 g des Oxynitrobenzylalkohols kochte ich mit der berechneten, vorher in wenig Wasser gelösten Menge Kaliumhydroxydes (0,66 g), dem Anderthalbfachen der berechneten Menge Methyljodid (2,5 g) und 20 g Methylalkohol 12 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Die anfangs durch das Kaliumsalz des Alkohols tief rot gefärbte Flüssigkeit wurde hierbei allmählich fast farblos. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols wurde mit Wasser und Äther aufgenommen und zur Entfernung des unverändert gebliebenen Körpers mehrfach mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die schwach gelblich gefärbte ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Verdunsten des Äthers verblieb schliesslich der gebildete Methyläther als gelbliches Öl, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Aus wenig heissem Wasser liess sich derselbe in etwas gelblich gefärbten, schön ausgebildeten Nadeln gewinnen, die nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 69° schmolzen.

Analyse:
Für $C_8 H_9 O_4 N$.

Berechnet:	Gefunden:
52,46 % C.	52,56 % C.
4,92 % H.	5,35 % H.

3 Nitroanissäure.



Diese Säure, welche zuerst von Cahours[1] und Salkowski[2] beschrieben worden ist, lässt sich aus dem p-Methoxy-m nitrobenzylalkohol glatt durch Oxydation mit übermangansaurem Kali gewinnen.

$$C_6 H_3 (O\overset{4}{C}H_3)(\overset{3}{N}O_2)(\overset{1}{C}H_2 OH) + 2O = C_6 H_3 (O\overset{4}{C}H_3)(\overset{3}{N}O_2)(\overset{1}{C}OOH) + H_2 O.$$

Zu diesem Zwecke versetzte ich den in wenig Wasser gelösten Methyläther mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat (1:100) bis zur bleibenden Rotfärbung. Alsdann wurde durch Erwärmen mit wenig Alkohol die rote Flüssigkeit entfärbt, vom Braunstein abfiltrirt und mit Salzsäure angesäuert. Die Säure schied sich sofort, war zuviel Alkohol zugesetzt, erst nach dem Verdunsten des-

[1] A. 41, 71. [1842.]
[2] A. 108, 243. [1858.]

selben, als weisses, krystallinisches Pulver ab, welches nach einmaligem Umkrystallisiren bei 187° schmolz.

Analyse:

Für $C_8 H_7 O_5 N$.

Berechnet:	Gefunden:
7,11 % N.	7,19 % N.

p-Oxy-m-nitrobenzylchlorid.

Dieses Chlorid, welches wohl intermediär bei der Darstellung des p-Oxy-m-nitrobenzylalkohols entsteht, dort aber nicht isolirt werden kann, wird durch Behandlung des Alkohols mit gasförmiger Salzsäure leicht rein erhalten. Das alkoholische Hydroxyl wird hierbei durch Chlor ersetzt.

$$C_6 H_3 (OH) (NO_2) (CH_2 OH) + H Cl = C_6 H_3 (OH) (NO_2) (CH_2 Cl) + H_2 O.$$

In die nicht allzu verdünnte absolut alkoholische Lösung des Oxynitrocarbinols leitete ich bis zur vollständigen Sättigung durch Schwefelsäure getrocknetes Salzsäuregas ein. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisirte das p-Oxy-m-nitrobenzylchlorid in langen, gelben, dem Carbinol äusserlich vollkommen ähnlichen Nadeln aus. Aus wasserfreiem Petroläther, in welchem der Alkohol so gut wie unlöslich ist, krystallisirte es in länglichen Blättchen vom S.-P. 72°. Auch dieses Chlorid ist in Natronlauge nur teilweise löslich.[1]

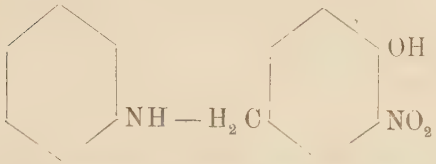
Analyse:

Für $C_7 H_6 O_3 N Cl$.

Berechnet:	Gefunden:
18,93 % Cl.	18,76 % Cl.

[1] vergl. Einleitung.

p-Oxy-m-nitrobenzylanilin.



Mit Anilin verbindet sich das soeben beschriebene Chlorid unter Austritt von Salzsäure. Auf ein Molekül des Chlorides sind zwei Moleküle Anilin zu verwenden, um die Bildung von salzsaurem Anilin zu ermöglichen.

$$C_6H_3(OH)(NO_2)CH_2Cl + HNC_6H_5 = C_6H_3(OH)(NO_2)CH_2 - NHC_6H_5 + HCl.$$

$$C_6H_5NH_2 + HCl = C_6H_5NH_2 . HCl.$$

Ich löste 2 g des Chlorides in circa 10 bis 15 g Äther und fügte unter Umschütteln 2 g frisch destillirtes Anilin hinzu, wobei sich die vorher gelbe Lösung orange färbte. Alsbald begann sich salzsaures Anilin auszuscheiden; nach etwa zehnstündigem Stehen war die Reaktion vollendet. Das Anilinsalz hatte sich fast quantitativ abgeschieden. Von diesem wurde abfiltrirt und der Äther in einer Schale auf dem Wasserbade verdampft. Es verblieb ein rotes Öl, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Bei der Darstellung ist ein Überschuss von Anilin zu vermeiden, da durch diesen die Krystallisation sehr beeinträchtigt wird. Der Krystallbrei wurde auf Thon gestrichen, durch Waschen mit Wasser vollends vom anhaftenden Anilin, etwa noch vorhandenen salzsauren Anilin und unverändert gebliebenen Chlorid befreit und abermals auf Thon getrocknet. Zum Umkrystallisiren wurde wasserfreier Petroläther (Siedepunkt 70—90°), aus welchem das Benzylanilin in mikroskopisch kleinen, glänzenden, tief rot gefärbten Nadeln, die zu kleinen Drusen vereinigt waren, ausfiel, benutzt. S.-P. 85°. Dieselben sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther und Natronlauge, beim Erwärmen auch in verdünnten Mineralsäuren, etwas schwieriger in Essigsäure. Aus der

orangerot gefärbten Lösung in Natronlauge wird der Körper durch Essigsäure, nicht aber durch verdünnte Mineralsäuren wieder ausgefällt. Diese Verhältnisse entsprechen also dem, nach seiner Constitution zu erwartenden, sauren wie auch schwach basischen Charakter des Körpers. Ein Farbstoff lag in demselben nicht vor, wie sich daraus ergab, dass weder Seide noch Baumwolle auch bei Anwendung von Aluminiumsulfat als Beize gefärbt wurden.

Analyse:

Für $C_{13}H_{12}O_3N_2$.

Berechnet:	Gefunden:
11,48 % N.	11,58 % N.

Das salzsaure Salz des Oxynitrobenzylanilins von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5NH-H_2C.C_6H_3<\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}$$
$$\quad\quad HCl$$

wurde aus diesem durch Auflösen in nicht zu viel heisser, verdünnter Salzsäure erhalten. Beim Erkalten schied sich das Salz in gelblichweissen, kleinen Nadeln, welche bei 171° unter Schwarzfärbung schmolzen, ab. In überschüssiger, verdünnter Salzsäure löste es sich unverändert, während es mit Wasser dissoziirte. Eine nach der Methode von Volhard ausgeführte Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

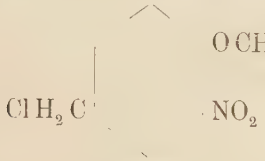
Analyse:

Für $C_{13}H_{13}O_3N_2Cl$.

Berechnet:	Gefunden:
12,65 % Cl.	12,71 % Cl.

Als Phenol bildet das Oxynitrobenzylanilin auch mit Basen Salze. Das Kaliumsalz verbleibt beim Verdunsten der Lösung des Körpers in Kalilauge als orangerotes, krystallines Pulver von hohem Schmelzpunkt.

p-Methoxy-m-nitrobenzylchlorid.



Wie der Oxynitrobenzylalkohol, so lässt sich auch die methylirte Verbindung leicht in das entsprechende Benzylchlorid überführen.

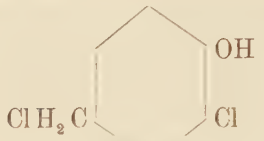
Den p-Methoxy-m-nitrobenzylalkohol vom S.-P. 69 ° löste ich in absolutem Alkohol und leitete bis zur vollständigen Sättigung trocknes Salzsäuregas ein. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Salzsäure verblieb das Chlorid als gelblich gefärbtes Öl, welches beim Abkühlen oder Reiben mit einem Glasstab vollständig erstarrte. Durch Zerdrücken auf Thon wurde die harte, krystallinische Masse von dem wenigen anhaftenden Öl befreit. In Alkohol, Äther und Benzol ist der Körper leicht, sehr viel schwerer in Petroläther (Siedep. 70—90 °) löslich. Aus letzterem krystallisirt das Chlorid in sehr feinen, äusserlich dem Methoxynitroalkohol vollkommen ähnlichen Nadeln vom S.-P. 84 °. Wegen der Schwerlöslichkeit in Petroläther eignet sich zum Umkrystallisiren etwas grösserer Mengen wasserfreies Benzol besser. Aus diesem wird der Körper aber erst nach mehrfachem Umkrystallisiren rein erhalten.

Analyse:

Für $C_8H_8O_3NCl$.

Berechnet:	Gefunden:
17,61 % Cl.	17,40 % Cl.

p-Oxy-m-chlorbenzylchlorid.



Während es nicht gelang, aus dem o-Bromphenol einen aromatischen Alkohol und ein Benzylchlorid darzustellen, wurden aus dem o-Chlorphenol, wenn auch nur mit geringer Ausbeute, die entsprechenden Körper noch erhalten. Es ist besonders Gewicht darauf zu legen, dass nur vollkommen phenolfreies o-Chlorphenol verwandt wird, da im anderen Falle nur zähe Massen, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden können, entstehen.

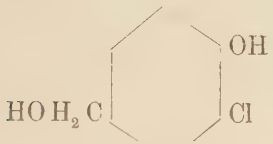
In 5 g o-Chlorphenol und 6 g einer 40 % Formaldehydlösung wurde unter guter Kühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Die vorher klare Lösung trübte sich hierbei; es schied sich ein hellbraun, war Phenol zugegen, violett gefärbtes Öl aus, welches nach 8 bis 14 tägigem Stehen, bisweilen erst nach nochmaligem Einleiten von Salzsäuregas und häufigem Umschütteln allmählich krystallinisch erstarrte. Nach dem Absaugen auf Thon wurde erst aus wasserfreiem Benzol, dann aus wasserfreiem Petroläther mehrfach umkrystallisirt. Es resultirten schliesslich feine, weisse Nadeln, welche bei 93 ° schmolzen.

Analyse:

Für $C_7H_6OCl_2$.

Berechnet:	Gefunden:
40,11 % Cl.	40,54 % Cl.

p-Oxy-m-chlorbenzylalkohol



Zur Auswechselung des Chlors des aus dem o-Chlorphenol dargestellten Benzylchlorides gegen Hydroxyl, kochte ich dieses einige Zeit mit Wasser. Dass dieser Ersatz wirklich stattfand, war an der Chlorreaktion, welche die wässerige Lösung mit Silbernitrat gab, zu erkennen. Als Nebenprodukt bildeten sich auch hier wahrscheinlich ätherartige Verbindungen, da ein beträchtlicher Teil als ein in Wasser vollkommen unlösliches, später erhärtendes Öl verblieb. Der entstandene Oxychlorbenzylalkohol musste wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser ausgeäthert werden. Nach dem Verdunsten des Äthers verblieb der Alkohol als helles Öl, welches beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrte. Seine wässerige Lösung zeigte jetzt keine Chlorreaktion mehr, während das Chlor des Kerns noch eine deutliche Flammenfärbung hervorrief. Der Alkohol ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, schwerer in Benzol, aus dem er umkrystallisirt bei 123 ° schmilzt. Fast unlöslich ist er in Petroläther und Chloroform.

Analyse:
Für $C_7 H_7 O_2 Cl$.

Berechnet:	Gefunden:
52,99 % C.	51,89 % C.
4,42 % H.	4,06 % H.

Aus Mangel des nur sehr schwer zu beschaffenden Materials wurde keine Oxydation ausgeführt; aus der Analogie mit den vorher beschriebenen Reaktionen durfte aber wohl geschlossen werden, dass auch hier die Substitution in Parastellung zur Phenolgruppe stattfand.

Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Salicylsäure.

Die bisher beschriebenen Reaktionen berechtigten wohl zu dem Schluss, dass unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen aus der Salicylsäure entsprechende Körper zu erhalten seien. Diese Erwartung bestätigte sich jedoch nicht. Denn wenn auch die Einwirkung unter den verschiedensten Modifikationen stattfand, so resultirten doch stets amorphe Massen, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Beim Digeriren von Salicylsäure mit alkoholischer Salzsäure und käuflicher Formaldehydlösung entstand neben Salicylsäureäthylester allerdings auch ein chlorhaltiges Produkt, die Analyse ergab jedoch einen Fehlbetrag von 7,5 % Chlor. Die Versuche, den Körper zu reinigen, blieben erfolglos. Beim Kochen mit Wasser und Vertreiben der unverändert gebliebenen Salicylsäure mit Wasserdämpfen wurde das Chlor ebenfalls herausgenommen; die Analyse des zurückbleibenden, bei circa 220 ° schmelzenden Körpers stimmte aber nicht auf einen sich von der Salicylsäure ableitenden Benzylalkohol.

Die vorliegende Arbeit wurde von mir im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Stoermer, für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.